

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

mk

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/39226-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 07229	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/09/1998
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THE PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D11/00 C09B67/00 C08J3/215 D06P1/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C09B C08J D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 692 188 A (XEROX CORPORATION) 8. September 1987 (1987-09-08) Spalte 4, Zeile 5-50 Spalte 5, Absatz 2 Spalte 7, Zeile 47-57; Beispiele I-II ---	1,2,4-7, 9-11
X	US 4 665 107 A (KOH-I-NOOR) 12. Mai 1987 (1987-05-12) Spalte 2, Zeile 51-58 Spalte 3, Zeile 61 -Spalte 5, Zeile 43 ---	1,4,5,7, 9,11
A	DE 197 38 145 A (MITSUBISHI PENCIL K.K.) 5. März 1998 (1998-03-05) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1,2,4,5, 9-11
A	US 5 679 724 A (XEROX CORPORATION) 21. Oktober 1997 (1997-10-21) Spalte 10, Absätze 3,4 ---	1,2,9-11
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 303 803 A (ROTRING-WERKE RIEPE) 22. Februar 1989 (1989-02-22) Zusammenfassung Beispiele 1-3</p> <p>-----</p>	1,7,9-11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07229

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4692188	A	08-09-1987	JP 62095366 A	01-05-1987
US 4665107	A	12-05-1987	AT 85067 T	15-02-1993
			DE 3783806 A	11-03-1993
			EP 0249685 A	23-12-1987
			ES 2053459 T	01-08-1994
			JP 62254833 A	06-11-1987
			KR 9509543 B	24-08-1995
DE 19738145	A	05-03-1998	JP 10259337 A	29-09-1998
			US 5942560 A	24-08-1999
US 5679724	A	21-10-1997	JP 9124985 A	13-05-1997
EP 303803	A	22-02-1989	US 4945121 A	31-07-1990
			AT 107684 T	15-07-1994
			DE 3850319 D	28-07-1994
			DE 3850319 T	13-10-1994
			JP 1090265 A	06-04-1989
			KR 9104812 B	13-07-1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 19 SEP 2000

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/39226-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07229	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/09/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D11/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/04/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 15.09.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Sperry, P Tel. Nr. +49 89 2399 8298 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07229

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-5 eingegangen am 31/08/2000 mit Schreiben vom 29/08/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: US-A-4 692 188 (XEROX CORPORATION) 8. September 1987 (1987-09-08)

1. Dokument D1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Tintenzubereitungen, die für Ink-Jet-Druck verwendet werden können. Die farbstoffhaltigen Polymerpartikel werden erhalten, in dem man eine Lösung des Polymers und des Farbstoffs in einem mit Wasser **nicht mischbaren** organischen Lösungsmittel in einer Wasserphase emulgiert und die Polymerpartikel durch Entfernung des organischen Lösungsmittels fällt. Dabei werden Polymerpartikel zwischen 30 und 2000 nm erhalten (Anspruch 19). Ziel der Aufgabe gemäß D1 ist es eine stabile Dispersion zu erhalten, in der die Partikel eine mittlere Teilchengröße von weniger als 500 nm und einer engen Teilchengrößenverteilung aufweisen (S. 2, Z. 11-16). Die verwendeten Polymere (S. 5, Z. 27-49) entsprechen denen der Anmeldung.
2. Das anmeldungsgemäße Verfahren unterscheidet gegenüber D1 dadurch daß, die farbstoffhaltigen Polymerpartikel erhalten werden, in dem man eine Lösung des Polymers und des Farbstoffs in einem mit Wasser **mischbaren** organischen Lösungsmittel durch Zugabe einer wäßrigen Phase fällt. Dadurch lassen sich kleine Teilchen erzielen, ohne technischen Aufwand, der bei der Herstellung einer wäßrigen Emulsion gemäß D1 nötig ist. Demzufolge erfüllt der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 5 die Anforderungen des Artikels 33(2)-(4) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Neue Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von farbstoffhaltigen Polymerpartikeln, die in einer Matrix eines im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens einen Farbstoff enthalten und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 5 µm aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerpartikel aus einer Lösung des Polymers und des Farbstoffs in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel durch Zugabe einer wässrigen Phase fällt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllen der Polymerpartikel in Anwesenheit eines Schutzkolloides erfolgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, 30 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Monomers a, 0 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Monomers b mit polaren Gruppen und 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines weiteren, vom Monomer a verschiedenen Monomers c einpolymerisiert enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Monomer a ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren oder C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{12} -Alkanolen, Vinylestern von C_1 - C_{12} -Monocarbonsäuren, vinylaromatischen Verbindungen und C_2 - C_6 -Olefinen.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei das Monomer b ausgewählt ist unter α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren, α,β -ethylenisch ungesättigten C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, den Halbestern mit C_1 - C_{12} -Alkanolen und Anhydriden davon, aromatischen Vinylcarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfon- und Phosphonsäuren, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit Amino- C_2 - C_8 -alkanolen, Mono- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_8 -alkanolen oder Di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_8 -alkanolen, N-Vinyllactamen, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit C_2 - C_8 -Hydroxyalkoholen und den ethoxilierten oder propoxilierten Derivaten davon.

45

119/ch

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 11/00, C09B 67/00, C08J 3/215, D06P 1/44	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/18846 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. April 2000 (06.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07229 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. September 1999 (29.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 45 078.8 30. September 1998 (30.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AUWETER, Helmut [DE/DE]; Lessingstrasse 35, D-67117 Limburgerhof (DE). BOHN, Heribert [DE/DE]; Jakob-Ries-Strasse 10, D-67319 Wattenheim (DE). HEGER, Robert [DE/DE]; Liegnitzerstrasse 3, D-69124 Heidelberg (DE). SCHLÖSSER, Ulrike [DE/DE]; Am Bürgergarten 32, D-67433 Neustadt (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Rechenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYMER PARTICLES CONTAINING DYE (54) Bezeichnung: FARBSTOFFHALTIGE POLYMERPARTIKEL (57) Abstract <p>The invention relates to polymer particles that contain dye. The polymer particles contain at least one dye in a matrix of an essentially water-insoluble polymer and have an average particle size of between 5 and 500 nm and a particle size distribution spread (variance) of < 35 %. The inventive polymer particles are especially suitable for use in ink-jet preparations.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft farbstoffhaltige Polymerpartikel, die in einer Matrix eines im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens einen Farbstoff enthalten und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm und eine Breite der Teilchengrößenverteilung (Varianz) von ≤ 35% aufweisen. Die erfindungsgemäßen Polymerpartikel sind insbesondere für Ink-Jet-Tintenzubereitungen brauchbar.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Farbstoffhaltige Polymerpartikel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft farbstoffhaltige Polymerpartikel, die in einer Matrix eines im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens einen Farbstoff enthalten, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

10

Pigmente und Dispersionsfarbstoffe sind die wichtigsten Vertreter der Gruppe der wasserunlöslichen Farbstoffe. Häufig ist es erforderlich, bei Dispersionsfarbstoffen sogar unumgänglich, sie in kolloid-disperser Form zur Anwendung zu bringen. Besonders wichtig ist die kolloid-disperse Verteilung, wenn die Farbstoffe beim Ink-Jet-Druck, einem weitverbreiteten Verfahren, zum kontaktlosen Bedrucken von verschiedenen Printmedien, wie beispielsweise Papier, Transparentfolien, Fotopapieren und Textilien, zur Anwendung kommen. Auch zur Einfärbung von Kunststoffen und polymeren Werkstoffen ist die feinteilige kolloid-disperse Verteilung der farbstoffhaltigen Polymerpartikel notwendig, um eine optimale Farbstärke bei hoher Lichtechtheit zu erzielen. Um eine kolloid-disperse Verteilung zu erreichen, werden die Farbstoffkristalle in der Regel mechanisch zerkleinert, beispielsweise durch Mahlen, siehe z.B. EP 716 134 A. Ein entscheidender Nachteil des Vermahlens besteht darin, daß Metallabrieb oder Abrieb der Mahlkörper in das Farbstoffpulver gelangt, der bei der Anwendung des Farbstoffpulvers zu großen Problemen führen kann. Beispielsweise kann es zur Beschädigung oder Verstopfung der Düsen beim Ink-Jet-Druck kommen.

Pigmente und Dispersionsfarbstoffe in kolloid-disperser Form müssen gegen Rekristallisation, Agglomeration und Flockung stabilisiert werden. Eine Möglichkeit hierzu schlägt die US 5,531,816 vor. Sie beschreibt eine Ink-Jet-Tintenzubereitung auf Wasserbasis, die wenigstens ein deagglomeriertes Pigment mit einer Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 1 µm, wenigstens eine wasserunlösliche organische Verbindung und wenigstens eine amphiphile Verbindung enthält. Die wasserunlösliche organische Verbindung ist dabei mit Hilfe der amphiphilen Verbindung in Form kleiner Tröpfchen in der Wasserphase solubilisiert. Das Pigment ist in den Tröpfchen der wasserunlöslichen organischen Verbindung dispergiert und wird auf diese Weise in deagglomerisiertem Zustand gehalten.

45

Die DE 27 32 500 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasser-dispergierbaren, pulverförmigen Dispersionsfarbstoffe durch Sprühtrocknung einer Lösung der Farbstoffe in Ameisensäure, Formamid, N-Methylformamid, Butyrolacton oder Ethylenglykol. Die Lösung kann außerdem Dispergiermittel, Tenside und Schutzkolloide enthalten. Das erhaltene Farbstoffpulver besteht aus Teilchen im Nanopartikelbereich.

Den Farbstoffteilchen gemäß Stand der Technik ist gemeinsam, daß sie eine relativ breite Teilchengrößenverteilung aufweisen und daher die Brillanz der Farbe nicht optimal ist.

Die DE 198 15 129 beschreibt präzipitierte, wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Farbstoffe in kolloid-disperser Form mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 5 µm und mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von weniger als 50 %. Die Farbstoffteilchen werden hergestellt, indem sie aus einer Lösung des Farbstoffes in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel durch Zugabe einer Wasserphase gefällt werden. Alternativ werden die Farbstoffteilchen hergestellt, indem aus einer Lösung des Farbstoffes in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt wird und die Farbstoffteilchen durch Abziehen des Lösungsmittels gefällt werden.

In der US 5,344,489 bzw. 5,318,628 und der US 5,406,314 sind Pigmentpartikel beschrieben, die in Ink-Jet-Tinten oder Anstrichmitteln verwendet werden können. Sie sind aufgebaut aus einem anorganischen Kern aus z. B. Siliciumdioxid, der mit einer Farbstoffschicht und gegebenenfalls einer weiteren Schicht zur Modifizierung der Eigenschaften umhüllt ist. Zur Anwendung werden diese Pigmentpartikel in einem Träger aus einem thermoplastischen Polymer dispergiert. Die Herstellung der Pigmentpartikel ist aufwendig und es besteht die Gefahr, dass die Düsen beim Ink-Jet-Verfahren auf Grund der anorganischen Kernpartikel verstopfen.

Die WO 98/10023 beschreibt Polymerisatdispersionen, bei denen die Polymerteilchen einen Farbstoff nahezu vollständig in der Polymerphase gelöst oder dispergiert enthalten. Zur Herstellung der Polymerisatdispersionen wird der Farbstoff in die feste Polymerphase, beispielsweise durch Extrusion oder Verkneten, eingearbeitet. Die erhaltene Polymermasse wird dann durch Behandlung in einem Emulgierautomaten oder einem Extruder in eine Dispersion überführt. Die Partikel in der erhaltenen Dispersion besitzen eine Größe im µm-Bereich und eine breite Teilchengrößenverteilung. Sie sind daher, wie in der WO 98/10023 offenbart, für den Korro-

sionsschutz metallischer Oberflächen, nicht aber zum Bedrucken von Printmedien oder von Textilien brauchbar.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde,
5 wasserunlösliche Farbstoffe mit geringer Teilchengröße und enger Teilchengrößenverteilung zur Verfügung zu stellen, die zum Bedrucken von Printmedien brauchbar und einfach herstellbar sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst
10 wird mit farbstoffhaltigen Polymerpartikeln, die erhältlich sind durch Fällen aus einer Lösung, die in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel den Farbstoff und ein wasserunlösliches Polymer enthält.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher farbstoffhaltige Polymerpartikel, die in einer Matrix eines im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens einen Farbstoff enthalten und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm und eine Breite der Teilchengrößenverteilung (Varianz) von ≤ 40 % (jeweils
20 gemessen mittels quasi-elastischer Lichtstreuung und Auswertung nach der Kumulantenmethode; vgl. Bruce, J. Berne und Robert Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley & Sons Inc. 1976, S. 169f.) aufweisen.

25 Vorzugsweise ist der Farbstoff molekulardispers in dem Polymer verteilt, er kann jedoch auch molekular aggregiert oder mikrokristallin vorliegen. Die Polymermatrix ist vorzugsweise amorph, kann aber auch kristalline oder mikrokristalline Bereiche enthalten.

30

Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von 50 nm bis 300 nm, insbesondere 50 nm bis 250 nm. Die Breite der Teilchengrößenverteilung ist vorzugsweise ≤ 35 %.

35 Als Farbstoff verwendet man vorzugsweise wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Azo-, Anthrachinon-, Chinophthalon-, Methin- und Azamethinfarbstoffe oder insbesondere einen Dispersionsfarbstoff aus der folgenden Colour Index Liste:

40 C. I. Disperse Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,
11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24,
25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38,
39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52,
53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66,
45 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80,
81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94,
95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106,

- 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117,
-118, 119, 120, 121, 126, 149, 179, 180, 181, 182, 183,
184, 184:1, 185, 198, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206,
207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217,
5 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228,
241.
- C. I. Disperse Orange 1, 2, 3, 3:3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,
12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25,
10 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38,
39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51,
52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65,
66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79,
80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127,
15 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142,
143, 145, 146, 147, 148.
- C. I. Disperse Red 1, 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 11,
12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25,
20 26, 27, 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39,
40, 41, 43, 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1,
56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75,
76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86: 1, 87, 88, 89,
90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105,
25 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117,
118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130,
131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141,
142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 151:1,
152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162,
30 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171, 172,
173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183,
184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1, 191, 191:1,
192, 193, 194, 195, 205, 206, 207, 211, 223, 225, 229,
263, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 302:1,
35 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315,
316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326,
327, 328 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338,
339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 352,
356, 359, 364, 366, 367, 369, 371.
- 40 C. I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,
12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25,
26, 27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41,
42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55,
45 56, 57, 58, 59, 60, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94,
95, 96, 97, 98.

5 C. I. Disperse Blue 1, 1:1, 2, 3, 3:1, 4, 5, 6, 7, 7:1, 8, 9,
10, 11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22,
23, 23:1, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35,
36, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53,
10 54, 55, 56, 58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66,
68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84,
85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98,
99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109,
111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122,
10 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 134,
136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146,
147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 158,
159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165:2, 166, 167, 168,
169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 183, 186, 195, 197,
15 205, 214, 281, 282, 283, 283:1, 284, 285, 286, 287, 288,
289, 290, 291, 292, 293, 294, 316, 317, 318, 319, 320,
321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331,
332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342,
343, 344, 345, 346, 347, 349, 352, 356, 359, 366, 369,
20 371.

C. I. Disperse Green 1, 2, 5, 6, 9.

25 C. I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 16,
18, 19, 20, 21.

30 C. I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,
14, 15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32,
33, 34, 36.

oder einen Solventfarbstoff aus der folgenden Colour Index Liste:

35 C. I. Solvent Yellow 2, 3, 7, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 25,
25:1, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 36, 42, 43, 44, 47, 56, 62,
72, 73, 77, 79, 81, 82, 83, 83:1, 88, 89, 90, 93, 94, 96,
98, 104, 107, 114, 116, 117, 124, 130, 131, 133, 135,
141, 143, 145, 145, 146, 157, 160:1, 161, 162, 163, 167,
169, 172, 174, 175, 176, 179, 180, 181, 182, 183, 184,
185, 186, 187, 189, 190, 191.

40 C. I. Solvent Orange 1, 2, 3, 4, 5, 7, 11, 14, 20, 23, 25,
31A, 40:1, 41, 45, 54, 56, 58, 60, 62, 63, 70, 75, 77,
80, 81, 86, 99, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110,
111, 112, 113.

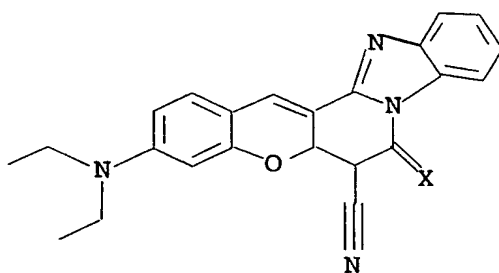
45

- 5 C. I. Solvent Red 1, 2, 3, 4, 8, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 33, 35, 41, 43, 45, 48, 49, 52, 68, 69, 72, 73, 83:1, 84:1, 89, 90, 90:1, 91, 92, 106, 109, 111, 118, 119, 122, 124, 125, 127, 130, 132, 135, 141, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 155, 160, 161, 164, 164:1, 165, 166, 168, 169, 172, 175, 179, 180, 181, 182, 195, 196, 197, 198, 207, 208, 210, 212, 214, 215, 218, 222, 223, 225, 227, 229, 230, 233, 234, 235, 236, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 247, 248.
- 10 C. I. Solvent Violet 2, 8, 9, 11, 13, 14, 21, 21:1, 26, 31, 36, 37, 38, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61.
- 15 C. I. Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 7, 18, 25, 26, 35, 36, 37, 38, 43, 44, 45, 48, 51, 58, 59, 59:1, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 78, 79, 83, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 111, 112, 122, 124, 128, 129, 132, 136, 137, 138, 139, 143.
- 20 C. I. Solvent Green 1, 3, 4, 5, 7, 28, 29, 32, 33, 34, 35.
- C. I. Solvent Brown 1, 3, 4, 5, 12, 20, 22, 28, 38, 41, 42, 43, 44, 52, 53, 59, 60, 61, 62, 63.
- 25 C. I. Solvent Black 3, 5, 5:2, 7, 13, 22, 22:1, 26, 27, 28, 29, 34, 35, 43, 45, 46, 48, 49, 50.

oder einen der folgenden Dispersionsfarbstoffe:

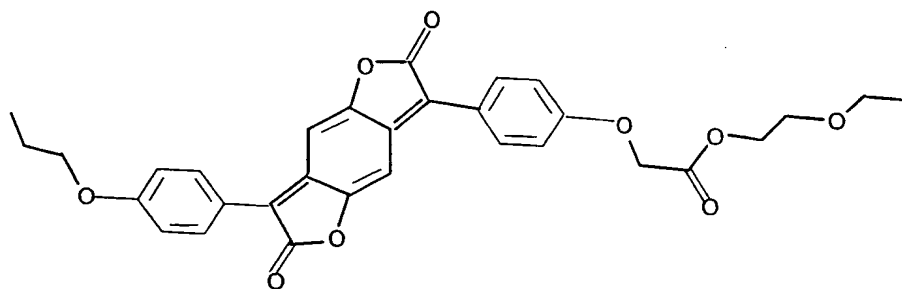
30

a

 $X = \text{NH}, \text{O}$

35

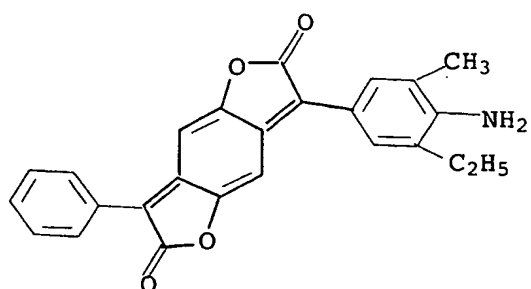
b



45

c

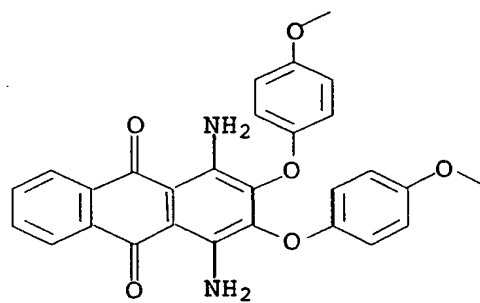
5



10

d

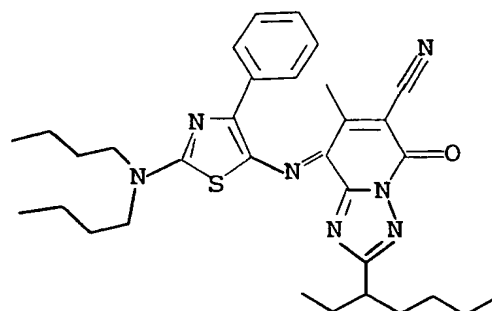
15



20

e

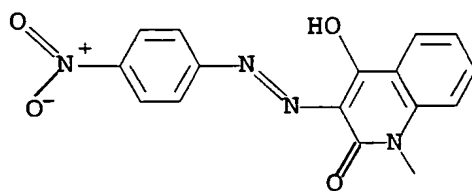
25



30

f

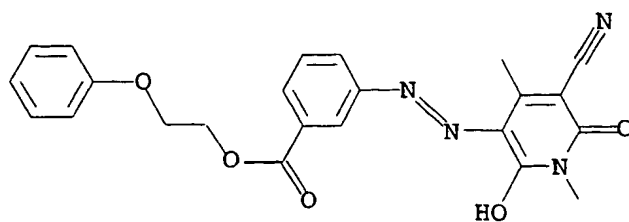
35

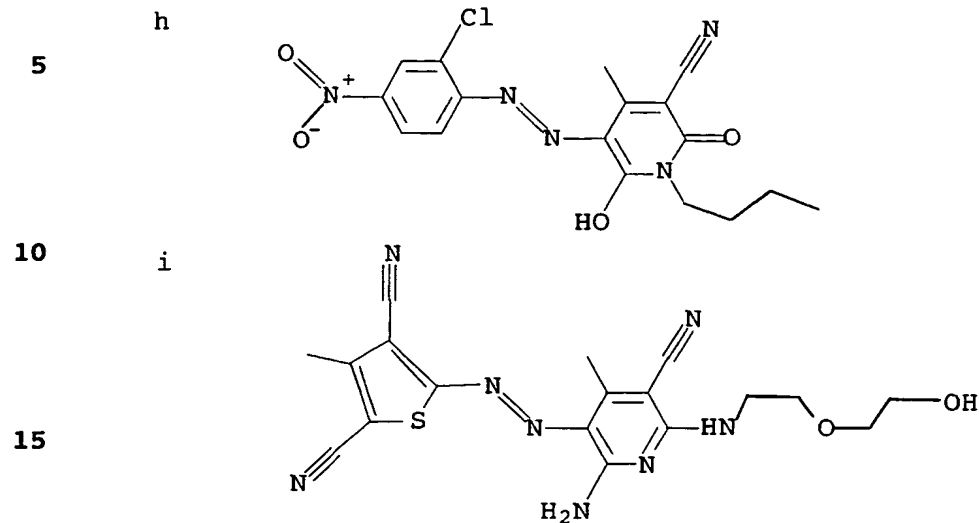


40

g

45





25 Als Polymer ist jedes wasserunlösliche oder schwach wasserlösliche, in wassermischbaren organischen Lösungsmitteln aber lösliche Polymer geeignet, so dass es aus einer Lösung in dem organischen Lösungsmittel zusammen mit dem Farbstoff, wie unten noch näher erläutert, gefällt werden kann. Im Allgemeinen wird man Polymere

30 verwenden, deren Wasserlöslichkeit geringer als 5 g/l ist, um die Verluste an Polymer möglichst gering zu halten und deren Löslichkeit in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel mindestens 10 g/l beträgt, um die Flüssigkeitsvolumina gering zu halten.

35 Geeignete Polymere sind solche, die durch radikalische, anionische und kationische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Gruppen erhältlich sind. Brauchbare Polymere sind aber auch Additions-, Ringöffnungs- und Kondensationspolymere, wie Polyester,

40 Polyether und Polyurethane.

Vorzugsweise verwendet man Polymere, die durch radikalische Polymerisation erhalten wurden und die wenigstens ein Monomer a, gegebenenfalls wenigstens ein Monomer b mit polaren Gruppen und

45 gegebenenfalls ein weiteres vom Monomer a verschiedenes Monomer c einpolymerisiert enthalten.

Die Monomere a sind vorzugsweise ausgewählt unter

- 5 i) Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren und C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{12} -Alkanolen, insbesondere C_1 - C_8 -Alkanolen. Beispiele für diese Mono- und Dicarbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für C_1 - C_{12} -Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec-Butanol, t-Butanol, 2-Ethylhexanol, n-Octanol und n-Dodecanol. Bevorzugte Ester sind Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat;
- 10 ii) Vinylestern von C_1 - C_{12} -Monocarbonsäuren, insbesondere C_1 - C_8 -Monocarbonsäuren. Beispiele für Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat und Vinyldecanoat;
- 15 iii) vinylaromatischen Verbindungen, wie Styrol und α -Methylstyrol;
- 20 iv) C_2 - C_6 -Olefinen, wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten und Isobuten.
- 25 Monomere mit polaren Gruppen sind anionische Monomere b1, kationische Monomere b2 und nichtionische Monomere b3.

Anionische Monomere b1 sind vorzugsweise ausgewählt unter

- 30 i) α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren und C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren und den Halbestern mit C_1 - C_{12} -Alkanolen und den Anhydriden davon. Beispiele für diese Carbonsäuren sind oben als Säurekomponente der Ester a i) angegeben. Acrylsäure und Methacrylsäure sind bevorzugt;
- 35 ii) aromatischen Vinylcarbonsäuren, wie 2-, 3- oder 4-Vinylbenzoesäure;
- 40 iii) monoethylenisch ungesättigten Sulfon- und Phosphonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylbenzolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure.

Besonders bevorzugte Monomere b1 sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Bei den Monomeren b2 handelt es sich um ethylenisch ungesättigte, stickstoffbasische Verbindungen. Bevorzugt sind Ester der oben beschriebenen α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit Amino- C_2 - C_8 -alkanolen, Mono- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_8 -alkanolen
5 oder Di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_8 -alkanolen, N-Vinylimidazolen und 2-, 3- oder 4-Vinylpyridinen und die durch Alkylierung mit Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten und Alkylenoxiden erhaltenen quaternären Formen davon.

10 Bevorzugte Monomere b3 sind N-Vinyllactame, insbesondere N-Vinylpyrrolidon, Ester α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit C_2 - C_8 -Alkandiolen und die ethoxylierten oder propoxylierten Derivate davon.

15 Die Monomere c sind vorzugsweise ausgewählt unter copolymerisierbaren Monomeren c1 und vernetzenden Monomeren c2. Brauchbare Monomere c1 sind vorzugsweise Amide, Mono- C_1 - C_4 -alkylamide und Di- C_1 - C_4 -alkylamide der oben aufgeführten α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren, vorzugsweise Acrylamid und Methacryl-
20 amid, Acrylnitril, Methacrylnitril; Butadien und Vinylether von C_1 - C_8 -Alkanolen, insbesondere Vinylethylether.

Bei den vernetzenden Monomeren c2 handelt es sich um polyfunktionelle Monomere, die zwei oder mehrere nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen oder die neben der ethylenisch ungesättigten Bindung eine Alkoxy-, Hydroxy- oder n-Alkylolgruppe enthalten. Beispiele hierfür sind die Diester zweiwertiger Alkohole mit den oben genannten ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, die Vinyl- und Allylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder Divinylnaromaten, insbesondere Ethylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Vinylmethacrylat, Allylacrylat und Divinylbenzol. Beispiele für polyfunktionelle Monomere c2 sind die N-Hydroxyalkyl- und N-Alkylolamide der genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Die so erhaltenen Polymere können durch nachfolgende polymeranaloge Reaktionen (Hydrolyse, Veresterung, Quaternisierung, Sulfonisierung) bezüglich ihrer Polarität gezielt modifiziert werden. Das Molekulargewicht der Polymere liegt zwischen 10^3 und 10^7 g/mol,
35 bevorzugt zwischen 10^3 und 10^6 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 10^3 und 10^5 g/mol.
40

Besonders bevorzugte Polymere sind solche, die

mindestens einen Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem C₁-C₄-Alkanol, insbesondere Methylmethacrylat und gegebenenfalls Acrylsäure oder Methacrylsäure; oder

- 5 Styrol und gegebenenfalls Acrylsäure oder Methacrylsäure; oder

Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls Acrylsäure oder Methacrylsäure;

10

einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Polymere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-%, des Monomers a; 0 bis 60 Gew.-% bzw. 0,1 bis 60

- 15 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-% des Monomers b; und 0 bis 30 Gew.-% bzw. 0,1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% des Monomers c, wobei sich die Mengen zu 100 Gew.-% addieren.

- Das Mengenverhältnis von Farbstoff zu Polymer liegt im Allgemeinen im Bereich von 5:1 bis 1:10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1:2 bis 1:5 Gew.-Teilen.
- 20

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von farbstoffhaltigen Polymerpartikeln, die in einer Matrix eines im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens einen Farbstoff enthalten und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 5 µm aufweisen. Die erfindungsgemäßen Partikel kann man durch zwei unterschiedliche Verfahrensweisen herstellen, indem man sie
- 25

30

- A) aus einer Lösung, die den Farbstoff und das Polymer in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel enthält, durch Zugabe einer Wasserphase gemeinsam fällt oder

35

- B) aus einer Lösung, die den Farbstoff und das Polymer in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel enthält, durch Zugabe einer Wasserphase eine Öl-in-Wasser-Emulsion herstellt und die Farbstoffteilchen durch Abziehen des Lösungsmittels gemeinsam fällt.
- 40

Verfahrensweise A) (wassermischbares Lösungsmittel):

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel werden die grobkristallinen Farbstoffteilchen und das Polymer zunächst in einem geeigneten mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst. Welches Lösungsmittel verwendet wird, richtet sich nach den
- 45

Löslichkeitseigenschaften des Farbstoffes und des Polymers. Im Prinzip sind alle mit Wasser mischbaren (dazu zählen auch solche Lösungsmittel, die mit Wasser nur teilweise, d.h. mindestens zu etwa 10 Gew.-%, mischbar sind) organischen Lösungsmittel brauchbar. Im allgemeinen verwendet man solche Lösungsmittel, die thermisch stabil sind. Geeignete Lösungsmittel sind:

1. Mono- und Polyalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Glykol, Glyzerin, Propylenglykol, Polyethylenglykole etc.;
2. Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiol-1-n-propylether, 1,2-Butandiol-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether etc.;
3. Ester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton etc.;
4. Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon;
5. Amide, wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid ;
6. Sulfoxide und Sulfone, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan;
7. Alkancarbonsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Bevorzugt sind die oben unter 1 bis 6 aufgeführten Lösungsmittel, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, 1,2-Butandiol-1-methylether, 1,2-Propandiol-1-n-propylether, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Aceton.

Die Menge an Lösungsmittel richtet sich nach dem zu lösenden Farbstoff und Polymer. Im allgemeinen wird man bestrebt sein, möglichst wenig Lösungsmittel einzusetzen.

Das Lösen der Komponenten erfolgt im Allgemeinen bei erhöhter Temperatur, da bei Raumtemperatur oder darunter die Löslichkeit zu gering ist. Vorzugsweise arbeitet man bei 50 bis 300°C, insbesondere 100 bis 300°C. Falls der Siedepunkt des Lösungsmittels zu gering ist, kann das Lösen auch unter Druck erfolgen, beispielsweise bei einem Druck von bis zu 50 bar.

Das Ausfällen der Polymer-Farbstoffpartikel in kolloid-disperser Form erfolgt dann durch Zugabe einer Wasserphase (Wasser oder ein Gemisch aus Wasser mit bis zu 30 Gew.-% eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels) zu der Lösung des Farbstoffes und des Polymers in dem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel. Die Temperatur, bei welcher der Fällungsvorgang erfolgt, ist nicht kritisch. Zweckmäßigerweise gibt man Wasser von einer Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C zu der heißen Lösung.

- 10 Vorzugsweise enthalten entweder die Lösung oder die Wasserphase oder beide Phasen wenigstens ein Schutzkolloid, um zu verhindern, daß die kolloid-dispersen Partikel wieder agglomerieren. Als Schutzkolloide kommen die zu diesem Zweck üblicherweise verwendeten natürlichen oder synthetischen Polymere zur Anwendung.
- 15 Brauchbare natürliche oder halbsynthetische Schutzkolloide sind beispielsweise Gelatine, Fischgelatine, Stärke oder Stärkederivate, wie Dextrine, Pektin, Gummi arabicum, Casein, Caseinat, Alginate, Cellulose und Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose.
- 20

Brauchbare synthetische Schutzkolloide sind wasserlösliche Homo- oder Copolymere, wobei es sich um Neutralpolymere, kationische Polymere und anionische Polymere handeln kann. Auch Komplexe aus polykationischen und polyanionischen Polymeren sowie Coazervate kommen in Betracht.

25

Die Schutzkolloid-Polymere sind aufgebaut aus Monomeren mit hydrophilen Gruppen und gegebenenfalls Comonomeren mit hydrophoben Gruppen, wobei das Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Gruppen so gewählt ist, daß das Copolymer wasserlöslich ist.

30

Geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise N-Vinyllactame, wie N-Vinylpyrrolidon; Acrylamid oder Methacrylamid und deren N-C₁-C₄-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkyl-derivate; Acrylsäure oder Methacrylsäure; Monomere mit einem primären, sekundären oder tertiären basischen Stickstoffatom, wie Amino-C₂-C₄-alkylacrylate und -methacrylate, z.B. Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, und die mit C₁-C₄-Alkylierungsmitteln quaternisierten Derivate davon; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, Acrylamido-N-propansulfonsäure und Styrolsulfonsäure; Hydroxy-C₂-C₄-alkylacrylate und -methacrylate; Allylalkohol und Methallylalkohol; olefinisch ungesättigte Verbindungen mit Epoxygruppen, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; Monoester und Diester von ethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure und Itaconsäure, mit Aminoalkoholen, wie Dimethylaminoethanol; und

35

40

45

Amide oder Imide dieser Carbonsäuren mit Diaminen, wie Dimethylaminopropylamin.

Geeignete Comonomere mit hydrophoben Gruppen sind beispielsweise
5 C₂-C₄-Alkylvinylether, wie Ethylvinylether; Vinylester von C₂-C₈-Carbonsäuren, wie Vinylacetat und Vinylpropionat; C₁-C₈-Alkylacrylate und -methacrylate, wie Methyl-, Ethyl-, n-Butyl und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat; vinylaromatische Verbindungen wie Styrol; und 1-Olefine mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen,
10 wie Ethylen, Propylen und Isobutylen.

Als Schutzkolloid brauchbare Polymere sind insbesondere Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure und Copolymere davon mit einem Dicarbonsäureanhydrid einer ethylenisch un-
15 gesättigten C₄-C₈-Carbonsäure, wie Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid; Polyvinylalkohol und teilverseiftes Polyvinylacetat; Polyacrylamid und Polymethacrylamid und deren teilverseifte Derivate; Polymere aus Monomeren mit einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe und die N-C₁-C₄-Mono- und
20 N,N-C₁-C₄-Dialkylderivate sowie die mit C₁-C₄-Alkylierungsmitteln quaternisierten Derivate davon; Polyethylenoxide und Polypropylenoxide sowie Blockcopolymere davon; Polyaminosäuren wie Polyasparaginsäure und Polylysin, sowie Kondensate aus Phenylsulfonsäure mit Harnstoff und Formaldehyd und Kondensate aus Naphthalinsul-
25 fonsäure mit Formaldehyd.

Die Menge an Schutzkolloid in der Wasserphase liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasserphase. Das Gewichtsver-
30 hältnis von Farbstoff und Polymer zu Schutzkolloid liegt im allgemeinen im Bereich von 2:1 bis 1:20. Die Menge an zugesetzter Wasserphase richtet sich nach dem Farbstoff, der Konzentration der Farbstofflösung und der Konzentration an Schutzkolloid in der Wasserphase. Im allgemeinen verwendet man die Farbstoff-Polymer-
35 lösung und die Wasserphase in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1:2 bis 1:20.

Beim Füllen der Partikel kann man auch in solchen Fällen übliche Zusätze vorsehen, beispielsweise eines der nachfolgend noch er-
40 wähnten Tenside.

Zweckmäßigerweise erfolgt das Vermischen von Farbstoff-Polymerlösung und Wasserphase möglichst rasch. Geeignete Apparaturen hierfür sind dem Fachmann bekannt. Brauchbar sind beispielsweise Y-
45 oder T-Mischer oder statische Mischer.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Farbstoffteilchen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Vor oder während der weiteren Aufkonzentration kann eventuell weiteres Schutzkolloid zugegeben werden, um eine noch bessere kolloidale Stabilisierung und eine noch bessere Einbindung des Farbstoffs in die Polymermatrix zu erreichen.

Verfahrensweise B) (nicht-wassermischbares Lösungsmittel)

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel nach Verfahrensweise B werden die grobkristallinen Farbstoffteilchen und das Polymer zunächst in einem geeigneten mit Wasser nicht-mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst. Welches Lösungsmittel verwendet wird, richtet sich nach den Löslichkeitseigenschaften des Farbstoffs und des Polymers. Im Prinzip sind alle mit Wasser nicht-mischbaren organischen Lösungsmittel brauchbar. Im allgemeinen verwendet man solche Lösungsmittel, die thermisch stabil sind.

Bevorzugte Lösungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie 20 Chloroform, Dichlorethan oder Methylenchlorid.

Das Lösen erfolgt wie unter A) beschrieben.

Durch kräftiges Einrühren der Lösungsmittelphase in die wässrige Phase mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung, z. B. eines Ultraturrax, wird eine Emulsion, insbesondere eine Öl-in-Wasser-Emulsion, hergestellt.

Das Wasser enthält wenigstens einen Emulgator und /oder wenigstens eines der oben beschriebenen Schutzkolloide, um die Emulsionströpfchen zu stabilisieren bzw. zu verhindern, dass später die ausgefällten, kolloid-dispersen Partikel wieder agglomerieren, und um Koaleszenz zu verhindern.

35 Als Emulgatoren kommen übliche, für die Herstellung von Emulsionen geeignete Emulgatoren zur Anwendung. Die Emulgatoren können anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Brauchbare Emulgatoren sind z. B. ethoxilierte C₈-C₃₆-Fettalkohole, Alkali- und Ammoniumsalze von C₈-C₁₂-Alkylsulfaten, von C₁₂-C₁₈-Alkylsulfonsäuren und von Alkylarylsulfonsäuren (C₉-C₁₈-Alkylrest). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192-208. Weiterhin sind Fluortenside und Silikontenside besonders geeignet.

Die Menge an Emulgator und/oder Schutzkolloid in der Wasserphase liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasserphase. Das Gewichtsverhältnis von Farbstoff und Polymer zu Emulgator

5 liegt im allgemeinen im Bereich von 2:1 bis 1:20. Die Menge an zugesetzter Wasserphase richtet sich vor allem nach der Emulgierfähigkeit des Emulgators und der gewünschten Emulsionströpfchengröße. Im allgemeinen verwendet man die Farbstofflösung und die Wasserphase in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1:2 bis

10 1:20.

Beim Emulgieren kann man auch die in solchen Fällen üblichen Zusätze vorsehen, beispielsweise eines der unten noch erläuterten Tenside.

15 Als nächster Schritt der Verfahrensweise B) wird aus der Emulsion das Lösungsmittel durch Unterdruck und/oder durch Erhitzen der Emulsion abgezogen und somit die Emulsion in eine rein wässrige Dispersion überführt. Dabei entstehen die erfindungsgemäßen Partikel durch Fällung. Vor oder während der weiteren Aufkonzentration kann eventuell weiteres Schutzkolloid zugegeben werden, um eine noch bessere kolloidale Stabilisierung und eine noch bessere Einbindung des Farbstoffs in die Polymermatrix zu erreichen.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Partikel kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die mit den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene kolloidale Polymer-Farbstofflösung kann direkt zu den gewünschten Färbemitteln

30 verarbeitet werden. Alternativ kann man die Farbstofflösung aufkonzentrieren, indem man einen Teil der flüchtigen Bestandteile in üblicher Weise entfernt. Die flüchtigen Bestandteile können auch vollständig entfernt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Man erhält dabei die erfindungsgemäßen Farbstoffe in

35 Form eines Trockenpulvers, das erneut in Wasser kolloidal gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Färbemittel, das die farbstoffhaltigen Partikel umfasst.

40 Die Menge an erfindungsgemäßen Partikeln im Färbemittel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%.

45 Die nach dem Fällern erhaltene kolloidale Lösung der Partikel kann direkt als Färbemittel eingesetzt werden. Im allgemeinen werden jedoch für die Formulierung eines Färbemittels übliche Hilfs- und

Zusatzstoffe zugegeben. Besonders bevorzugt werden die Farbstoffe bzw. die kolloidalen Farbstofflösungen zu Ink-Jet-Tintenzubereitungen verarbeitet, die in einem wäßrigen Medium erfindungsgemäße Partikel in kolloid-disperser Form enthalten.

5

Für die meisten Anwendungen ist der Zusatz von Tensiden zu dem Färbemittel erforderlich, die nach dem gewünschten Anwendungsgebiet gewählt werden. Dabei können die üblichen anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tenside zur Anwendung kommen.

10

Anionische Tenside sind beispielsweise Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Sulfosuccinate, Alkylsulfate und Alkylethersulfate, Alkylmethylstersulfonate, Acylglutamate, Sarkosinate und Taurate. Beispiele sind Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Oleylsulfonat, Nonylbenzolsulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat und Butyl-naphthalinsulfonat.

15

Kationische Tenside sind beispielsweise Alkyltrimethylammonium-Halogenide/Alkylsulfate, Alkylpyridinium-Halogenide und Dialkyldimethylammonium-Halogenide/Alkylsulfate.

20

Geeignete nicht-ionische Tenside sind beispielsweise alkoxylierte tierische/pflanzliche Fette und Öle, z. B. Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate; Glycerinester, z. B. Glycerinmonostearat; Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate; Alkylphenolalkoxylate, z. B. Isononylphenolethoxylate; und Zuckertenside, z. B. Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

25

Geeignet sind auch zwitterionische Tenside, wie Sulfobetaine, Carboxybetaine, Alkyldimethylaminoxide, z. B. Tetradecyldimethylaminoxid, und Polymertenside, wie Di-, Tri- und Multi-Blockpolymere vom Typ (AB)_x-, ABA und BAB, z. B. Polyethylenoxid-block-polypropylenoxid, Polystyrol-block-polyethylenoxid, und AB-Kamm-polymere, z. B. Polymethacrylat-comb-polyethylenoxid.

30

35

Die Menge an Tensid, wenn vorhanden, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

40

Darüber hinaus kann die Zubereitung weitere Additive enthalten, wie Additive zur Viskositätseinstellung, beispielsweise wasserlösliche Stärke- und Cellulosederivate als Verdickungsmittel, Additive zur Verbesserung des Antrocknungsverhaltens, wie z. B. Isopropanol, Aceton, Diethylenglykol, Butyltriglykol; Biozide und

45

Fungizide; Sequestriermittel, wie Ethylendiaminotetraessigsäure; und Pufferlösungen zur pH-Kontrolle.

Die erfindungsgemäßen Partikel bzw. Färbemittel sind brauchbar
5 zum Bedrucken von Printmedien, insbesondere von Papier, Folien, Transparentfolien, Papieren zur Reproduktion digitaler photographischer Aufnahmen und Graphiken, sowie zum Bedrucken von Textilien, vor allem solcher aus synthetischen Fasern. Bevorzugt zum Bedrucken der Textilien ist dabei der Transferdruck.

10 Die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Polymerpartikel ergeben auf Grund ihrer engen Teilchengrößenverteilung insbesondere beim Papier- und Foto-Druck eine reinere Farbe und damit eine größere Brillanz. Darüber hinaus ergeben sie auch eine höhere Farbstärke.

15 Ferner zeigen die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Polymerpartikel ein vorteilhaftes Viskositätsverhalten und sie lassen sich in einfacher Weise auf die Fasern aufbringen.

20 Außerdem ist es auf Grund der großen Breite der einsetzbaren Polymere möglich, die thermischen (Glasübergangstemperatur, Schmelzpunkt), mechanischen und optischen Eigenschaften (Brechungsindex) der Partikel dem jeweiligen Anwendungszweck optimal anzupassen. Zudem sind die Polymerpartikel einfach und kontinuierlich herstellbar.
25

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu begrenzen.

30 Bei dem El/1-Wert handelt es sich um die Extinktion im Absorptionsmaximum des Farbstoffes; Schichtdicke 1 cm; 1 gew.-%ige Lösung des Farbstoffes in dem jeweiligen zum Lösen des Farbstoffes und des Polymers verwendeten Lösungsmittel.

35 Beispiel 1

2,5 g eines blauen Azamethinfarbstoffes werden zusammen mit 7,5 g PMMA (Polymethacrylsäuremethylester) in 300 g Aceton bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst.

40 Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 6,3 kg/h kontinuierlich mit Wasser, dessen Förderrate 90,8 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat (Mischdüse) vermischt. Dabei werden die Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Abziehen des Lösungsmittels und eines Teils des Wassers wird die Dispersion auf einen Farbstoffgehalt von 0,6 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert
45

von 54 auf. Die Teilchengröße beträgt 206 nm.

Beispiel 2

5

2,5 g eines blauen Azamethinfarbstoffes werden zusammen mit 7,5 g PS (Polystyrol) in 300 g THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst.

- 10 Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 1,89 kg/h kontinuierlich mit Wasser, dessen Förderrate 90,3 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat (Mischdüse) vermischt. Dabei werden die Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Abziehen des Lösungsmittels und
15 eines Teils des Wassers wird die Dispersion auf einen Farbstoffgehalt von 1,04 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert von 59 auf. Die Teilchengröße beträgt 168 nm.

20

Beispiel 3

- 25 2,5 g eines blauen Azamethinfarbstoffes werden zusammen mit 7,5 g Primacor (Copolymerisat Ethylen/Acrylsäure 80/20) in 300 g THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst.

- Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 6,66 kg/h kontinuierlich mit Wasser (pH 10,4 mittels NaOH), dessen Förderrate 92,6
30 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat (Mischdüse) vermischt. Dabei werden die Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Abziehen des Lösungsmittels und eines Teils des Wassers wird die Disper-
35 sion auf einen Farbstoffgehalt von 1,80 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert von 83 auf. Die Teilchengröße beträgt 280 nm.

Beispiel 4

40

1,0 g eines gelben Azofarbstoffes werden zusammen mit 3,0 g Eu-dragit L (Copolymerisat Polymethylmethacrylat/Acrylsäure 1/1) in 200 g THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst.

- 45 Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 1,96 kg/h kontinuierlich mit Wasser, dessen Förderrate 90,0 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat (Mischdüse) vermischt. Dabei werden die

Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Abziehen des Lösungsmittels und eines Teils des Wassers wird die Dispersion auf einen Farbstoffgehalt von 0,48 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert 5 von 65 auf. Die Teilchengröße beträgt 241 nm.

Beispiel 5

1,0 g eines gelben Azofarbstoffes werden zusammen mit 1,0 g Eudragit L und 2,0 g Lucryl G66 (Polymethylmethacrylat) in 200 g THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst.

Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 1,83 kg/h kontinuierlich mit Wasser, dessen Förderrate 90,6 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat (Mischdüse) vermischt. Dabei werden die Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Abziehen des Lösungsmittels und eines Teils des Wassers wird die Dispersion auf einen Farbstoffgehalt von 0,59 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert 20 von 81 auf. Die Teilchengröße beträgt 165 nm.

Beispiel 6

25 1,0 g eines magenta-farbenen Methinfarbstoffes werden zusammen mit 1,0 g Eudragit L und 2,0 Lucryl G66 in 200 g THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst.

Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 2,07 kg/h kontinuierlich mit Wasser, dessen Förderrate 90,7 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat (Mischdüse) vermischt. Dabei werden die Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Abziehen des Lösungsmittels und eines Teils des Wassers wird die Dispersion auf einen Farbstoffgehalt von 2,04 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert 35 von 92 auf. Die Teilchengröße beträgt 205 nm.

Beispiel 7

40 1,0 g eines magenta-farbenen Methinfarbstoffes werden zusammen mit 1,0 g Eudragit L und 2,0 g Lucryl G66 in 200 g THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst.

Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 2,06 kg/h kontinuierlich mit einer wässrigen Lösung von 0,1 % eines Copolymerisats Styrol/Acrylsäure/Dimethylaminoethylmethacrylat 40/20/40, dessen Förderrate 89,7 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat

(Mischdüse) vermischt. Dabei werden die Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Abziehen des Lösungsmittels und eines Teils des Wassers wird die Dispersion auf einen Farbstoffgehalt von 0,63 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert von 84 auf. Die Teilchengröße beträgt 267 nm.

Beispiel 8

2,0 g eines magenta-farbenen Methinfarbstoffes werden zusammen mit 2,0 g Lucryl G66, 4,0 g Luviskol VA 64 (Copolymerisat Vinylpyrrolidon/Vinylacetat 60/40) und 0,2 g Leophen RA (Sulfosuccinat-Na-Salz) in 40,0 g Methylenchlorid gelöst und anschließend mittels eines Ultra-Turrax in einer wässrigen Phase aus 550 Wasser emulgiert.

Am Rotationsverdampfer wird bei 60°C und einem Druck von 90 mbar das Methylenchlorid abgezogen und die Dispersion anschließend auf einen Farbstoffgehalt von 0,36 % aufkonzentriert. Die Teilchengröße beträgt 300 nm.

Beispiel 9

10 g eines blauen Azamethinfarbstoffes werden zusammen mit 30 g Disperdur N4 (Copolymerisat aus Methylmethacrylat und Butylmethacrylat, das mit ca. 1 % primären Aminofunktionen funktionalisiert ist) in 500 g THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Anschließend werden ca. 30 ml Essigsäure dazugegeben.

Diese Lösung wird mit einer Förderrate von 9,35 kg/h kontinuierlich mit Wasser, dessen Förderrate 90,6 kg/h beträgt, in einem statischen Mischapparat (Mischdüse) vermischt. Dabei werden die Polymer-Farbstoffteilchen präzipitiert und man erhält eine stabile wässrige Dispersion mit pH 3,5. Durch Abziehen des Lösungsmittels und eines Teils des Wassers wird die Dispersion auf einen Farbstoffgehalt von 5,99 % aufkonzentriert. Sie weist dann einen El/1-Wert von 89 auf. Die Teilchengröße beträgt 176 nm mit einer Verteilungsbreite (Varianz) von 31,6 %.

259/cb

Patentansprüche

1. Farbstoffhaltige Polymerpartikel, die in einer Matrix eines
5 im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens eine Farbstoff enthalten und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm und eine Breite der Teilchengrößenverteilung (Varianz) von ≤ 40 % aufweisen.
- 10 2. Polymerpartikel nach Anspruch 1 mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 300 nm.
3. Polymerpartikel nach Anspruch 1 oder 2 mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von ≤ 35 %.
- 15 4. Polymerpartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, 30 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Polymers a, 0 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Monomers b mit polaren Gruppen und 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines weiteren, vom Monomer a verschiedenen Monomers c einpolymerisiert enthält.
- 20 5. Polymerpartikel nach Anspruch 4, wobei das Monomer a ausgewählt ist unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren oder C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{12} -Alkanolen, Vinylestern von C_1 - C_{12} -Monocarbonsäuren, vinylaromatischen Verbindungen und C_2 - C_6 -Olefinen.
- 25 6. Polymerpartikel nach Anspruch 4 oder 5, wobei das Monomer b ausgewählt ist unter α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren, α,β -ethylenisch ungesättigten C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, den Halbestern mit C_1 - C_{12} -Alkanolen und Anhydriden davon, aromatischen Vinylcarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfon- und Phosphonsäuren, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit Amino- C_2 - C_8 -alkanolen, Mono- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_8 -alkanolen oder Di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_8 -alkanolen, N-Vinyllactamen, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit C_2 - C_8 -Hydroxyalkoholen und den ethoxilierten oder propoxilierten Derivaten davon.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung von farbstoffhaltigen Polymerpartikeln, die in einer Matrix eines im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens einen Farbstoff enthalten und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 5 μ m aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 35 40 45

- 5
- a) die Polymerpartikel aus einer Lösung des Polymers und des Farbstoffs in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel durch Zugabe einer wässrigen Phase fällt; oder
- b) eine Lösung des Polymers und des Farbstoffs in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel in einer Wasserphase emulgiert und die Polymerpartikel durch Entfernung des organischen Lösungsmittels fällt.
- 10
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällen der Polymerpartikel in Anwesenheit eines Schutzkolloides erfolgt.
- 15
9. Färbemittel, enthaltend die farbstoffhaltigen Polymerpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
- 20
10. Färbemittel nach Anspruch 9 in Form einer Ink-Jet-Tintenzubereitung, die in einem wässrigen Medium die farbstoffhaltigen Polymerpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dispergiert enthält.
- 25
11. Verwendung der farbstoffhaltigen Polymerpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Bedrucken von Printmedien, insbesondere von Papier, Folien, Transparentfolien, Papieren zur Reproduktion digitaler fotografischer Aufnahmen und Grafiken, sowie zum Bedrucken von Textilien, insbesondere mittels Transferdruck.

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/18846
PCT/EP99/07229

weib. 5)

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, Werner
Ludwigsplatz 4
D-67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patentanwälte
Reitstötter, Kinzebach & Part.

Eing. 14. April 2000

Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year)
06 April 2000 (06.04.00)

Applicant's or agent's file reference
M/39226-PCT

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/EP99/07229

International filing date (day/month/year)
29 September 1999 (29.09.99)

Priority date (day/month/year)
30 September 1998 (30.09.98)

Applicant
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
JP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
06 April 2000 (06.04.00) under No. WO 00/18846

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 06 April 2000 (06.04.00)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference M/39226-PCT	
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

a 1/4 (4)

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, Werner, Patentanwälte
Ludwigsplatz 4, Reinstötter, Kinzebach & Part.
D-67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE Eing. 06. Dez. 1999

Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 26 November 1999 (26.11.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference M/39226-PCT	
International application No. PCT/EP99/07229	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	International filing date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99) Priority date (day/month/year) 30 September 1998 (30.09.98)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 Sept 1998 (30.09.98)	198 45 078.8	DE	25 Nove 1999 (25.11.99)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Taïeb Akreimi *Ta*

Telephone No. (41-22) 338.83.38

002978314

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference M/39226-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07229	International filing date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)	Priority date (day/month/year) 30 September 1998 (30.09.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 11/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before the Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheets.

RECEIVED

JUL 20 2001

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

TC 1700

Date of submission of the demand 13 April 2000 (13.04.00)	Date of completion of this report 15 September 2000 (15.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RECEIVED

1977

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07229

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-21, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-5, filed with the letter of 31 August 2000 (31.08.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following document:

D1: US-A-4 692 188 (XEROX CORPORATION) 8 September 1987 (1987-09-08).

1. Document D1 describes a process for producing ink preparations which can be used for ink jet printing. The polymer particles which contain the dye are obtained by emulsifying in an aqueous phase a solution of the polymer and the dye in an organic solvent which is **not miscible** in water, and precipitating the polymer particles by removing the organic solvent. This results in polymer particles between 30nm and 2,000nm in size (Claim 19). The objective in D1 is to obtain a stable dispersion in which the particles have an average size of less than 500nm and a limited particle size distribution (page 2, lines 11-16). The polymers used (page 5, lines 27-49) are the same as those in the present application.
2. The process according to the application differs from that in D1 in that the polymer particles which contain the dye are obtained by precipitating a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

solution of the polymer and the dye in an organic solvent which is **miscible** in water by the addition of an aqueous phase. This results in small particles, without technical effort, for which the production of an aqueous emulsion is necessary according to D1. Consequently the subject matter of Claims 1 to 5 meets the requirements of PCT Article 33(2) to (4).

THIS PAGE BLANK (USPT)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 May 2000 (18.05.00)	
International application No. PCT/EP99/07229	Applicant's or agent's file reference M/39226-PCT
International filing date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)	Priority date (day/month/year) 30 September 1998 (30.09.98)
Applicant AUWETER, Helmut et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

13 April 2000 (13.04.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Claudio Borton</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)